23333

# (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/065499 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 3/22, 3/36, 9/06

C09D 5/03,

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2004/000011

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Januar 2004 (16.01.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

A 97/2003

24. Januar 2003 (24.01.2003) A

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TIGERWERK LACK- UND FARBENFAB-RIK GMBH & CO. KG [AT/AT]; Negrellistrasse 36, A-4600 Wels (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REICH, Gerhard [AT/AT]; Herderstrasse 29, A-4600 Wels (AT).

(74) Anwälte: BARGER, Werner usw.; Mahlerstrasse 9, A-1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\(\tilde{u}\)r \(\tilde{A}\)nderungen der Anspr\(\tilde{u}\)che geltenden
  Frist; Ver\(\tilde{g}\)flentlichung wird wiederholt, falls \(\tilde{A}\)nderungen
  eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

☐ (54) Title: SYNTHETIC BINDING AGENT FOR PRODUCING POWDER PAINTS, POWDER PAINTS CONTAINING THIS

☐ AGENT, AND COATS AND COATINGS PRODUCED THEREWITH

☐ AGENT, AND COATINGS PRODUCED THEREWITH

☐ AGENT PRODUCED THEREWITH

(54) Bezeichnung: KUNSTSTOFFBINDEMITTEL ZUR HERSTELLUNG VON PULVERLACKEN, DIESES ENTHALTENDE PULVERLACKE UND DAMIT HERGESTELLTE ÜBERZÜGE UND BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a synthetic binding agent for producing powder paints, which is mixed with pyrogenic oxides of silicon, aluminum or of titanium, preferably pyrogenic silicic acid, or mixtures thereof with primary particle sizes ranging from 5 to 65 nm. The invention also relates to powder paints containing said synthetic binding agent and to coats and coatings produced therewith.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, das mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans, vorzugsweise pyrogener Kieselsäure, oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrössen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist, dieses enthaltende Pulverlacke und damit hergestellte Überzüge und Beschichtungen.



**10/542688 JC12 Rec'd PCT/PTC** 19 JUL 2005

PCT/AT2004/000011

WO 2004/065499

1

Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, dieses enthaltende Pulverlacke und damit hergestellte Überzüge und Beschichtungen

5

Die Erfindung betrifft ein Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, diese enthaltende Pulverlacke und damit hergestellte Überzüge und Beschichtungen.

Pulverlacke sind seit langem als Beschichtungsmittel hoch geschätzt. Vor allem das Fehlen von Lösungsmitteln ist ökologisch wie ökonomisch höchst vorteilhaft.

Nach gängiger Praxis werden Kunststoffbindemittel, welche zusammen das Potential zu einer nachfolgenden Härtungsreaktion unter Wärmezufuhr oder Bestrahlung aufweisen, gemeinsam mit optional weiteren Stoffen wie Pigmenten, Füllstoffen und Additiven in feinteiliger Form innig gemischt und anschließend in einem Extruder unter Erwärmung zu einer homogenen plastischen Masse vermischt. Diese Masse wird abgekühlt, gebrochen, gemahlen und gesiebt und stellt dann den Pulverlack dar.

Eine Besonderheit bei der Herstellung von Pulverlacken nach diesem zumeist benutzten Extrusionsverfahren ist der Umstand, dass dieses Verfahren ein kontinuierliches ist, bei welchem die zuvor als Batch innig vorvermengte Trockenmischung, die aber an dieser Stelle noch ein Diskontinuum darstellt, nach dem Durchlauf durch den Extruder idealerweise eine durch und durch perfekt homogene Masse darstellen soll.

25

Dass die obige Forderung nach vollkommener Homogenität im Widerstreit zum Wunsch nach höchstmöglicher Wirtschaftlichkeit des Verfahrens steht, liegt auf der Hand. Dennoch ist es – da unvermeidlich - Stand der Technik, dass manche Pulverlackformulierung nach einer ersten Extrusion wegen technischer und/oder ästhetischer Mängel nach entsprechender Vorzerkleinerung des Erstextrudats ein weiteres Mal über den Extruder muss. Die Mehrfachextrusion weist neben den wirtschaftlichen auch technische Nachteile auf. Die Gefahr einer unbeabsichtigten Kontamination der Pulverlackmasse durch formulierungsfremde Bestandteile – erkennbar beispielsweise an

2

Kratern - wächst mit dem Ausmaß der erforderlichen Prozessschritte. Daneben besteht bei hitzehärtenden Formulierungen die Möglichkeit einer partiellen Vorreaktion während des Extrusionsschrittes. Mehrfache Extrusion kann in solchen Fällen natürlich zu einer vermehrten Vorreaktion der Bindemittelpartner führen, was sich – neben erschwerter Vermahlbarkeit - als Qualitätsminderung darstellt. Üblicherweise sind Eigenschaften wie der Verlauf der Pulverlacke und ihre Fähigkeit zur Benetzung des Untergrundes reduziert. Geht man davon aus, dass Schwierigkeiten, in nur einem Extrusionsschritt der Pulverlackmassen zu technisch und ästhetisch völlig zufrieden stellenden Pulverlacken zu gelangen, unter anderem mit einer möglicherweise zu geringen Systemviskosität der Mischung im Extruder in Zusammenhang stehen, bietet sich zur Anhebung der Systemviskosität die Mitverwendung von feinstteiligen Füllstoffen auf der Basis der pyrogenen Oxide des Siliziums, aber auch Aluminiums oder auch Titans mit Teilchengrößen weit unter dem μm-Bereich.

Beispiele für hier in Rede stehenden Kunststoffbindemittel sind Kunstharze wie Polyester-, Poly(meth)acrylat-, Epoxidharze oder Mischungen hiervon und – üblicher Weise als Härter bezeichnete – Kunststoffbindemittel wie ß-Hydroxyalkylamide, Triglycidylisocyanat, Diglycidylterephthalat, Triglycidyltrimellitat, Isocyanataddukte oder Mischungen hiervon. Unter den zur Herstellung von Pulverlacken verwendeten Kunstharzbindemitteln spielt die Klasse der Polyester auf Grund ihres ausgewogenen Eigenschaftsprofils und der daraus resultierenden breiten Anwendbarkeit eine besondere Rolle.

Unter der Bezeichnung "pyrogene Oxide" werden hochdisperse Oxide zusammengefasst, die durch Flammenhydrolyse hergestellt werden und als solche hydrophil sind. Daneben gibt es auch Versionen, welche durch eine mehr oder weniger umfassende nachträgliche chemische Umsetzung ihrer oberflächlichen Hydroxylgruppen mit Organosiliziumverbindungen einen mehr oder weniger ausgeprägten hydrophoben. Charakter aufweisen.

30

Die größte Breite an technischen Anwendungen weist pyrogene Kieselsäure auf, sie wird – mehr als die anderen pyrogenen Oxide - in zahlreichen unterschiedlichen Feinheiten

3

(durchschnittliche Partikelgrößen der verschiedenen Typen von ca. 7 - 40 nm) angeboten und ist als solche hydrophil.

Die Mitverwendung solcher pyrogener Oxide in Pulverlackformulierungen ist Stand der Technik und wird aus vielerlei Gründen vorgenommen; zu nennen sind hier insbesondere die Verminderung einer allfälligen Ablaufneigung der Lacke beim Einbrennen oder die Verbesserung ihres Deckvermögens auf Kanten. Daneben stellen sie Füllstoffe mit besonders ausgeprägter Verstärkerwirkung dar. Diese hochdispersen Stoffe werden der Trockenmischung der Pulverlackrohstoffe als Additiv, also in geringer Menge, zugesetzt und nach dem Mischprozess durch anschließende Extrusion in die Masse eingearbeitet.

Entsprechende Versuche, einer nach nur einmaliger Extrusion zahlreiche Krater aufweisenden Pulverlackformulierung durch Zusatz von 0,75 % Aerosil® 200 (durch Flammenhydrolyse hergestellte, hochdisperse "pyrogene" Kieselsäure von über 99,8 % SiO<sub>2</sub>-Gehalt) – bezogen auf die Formulierung des Pulverlackes – zu perfektem Aussehen zu verhelfen, brachten bezüglich der zu beobachtenden Krater eine deutliche Verbesserung. Andererseits war festzustellen, dass die Oberfläche des Pulverlackes nunmehr andere Störungen aufwies: eine leichte Kräuselung, die dem Auge primär als geringerer Glanz erscheint, wie auch ein merklich schlechterer Verlauf. Diese Mängel ließen sich durch eine nochmalige Extrusion weitgehend eliminieren, doch ist die wiederholte Extrusion, wie zuvor ausgeführt, nicht wünschenswert.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Möglichkeit zu schaffen, die es gestattet, Pulverlacke ohne technische oder ästhetische Mängel mittels eines einzigen Extrusionsschrittes der zugrunde liegenden Trockenmischung bereitzustellen.

Die Lösung der Aufgabe besteht in überraschender Weise erfindungsgemäß darin, dass das Kunststoffbindemittel mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist. Ein solches Kunststoffbindemittel wird dann zur Herstellung von Pulverlacken eingesetzt. Das (die) dem Kunststoffbindemittel zugesetzte(n) pyrogene(n) Oxid(e) haben einerseits eine Verstärkerwirkung für das Kunststoffbindemittel und führen zu einer Steigerung der Viskosität des Kunststoffbindemittels. Anderseits bringt das vor seinem Einsatz zur

4

Pulverlackherstellung mit pyrogenen Oxiden bereits versetzte Kunststoffbindemittel eine wesentlich verbesserte Verteilung von pyrogenen Oxiden im fertigen Pulverlack, als sie beim Zusetzen erst in den Trockenansatz eines Pulverlackes zu erzielen wäre.

Dieses Faktum ist deshalb überraschend, weil aufgrund von Herstellerangaben die Verwendung von Geräten mit hoher Scherrate (hochtourige Dissolver etwa) zur Dispergierung von Aerosil® - und sinngemäß auch für Aluminiumoxid C sowie Titandioxid P - in flüssigen Medien nötig ist, um diese feinstteiligen Stoffe so zu dispergieren, dass ihr technisches Potential ausgeschöpft werden kann, wobei in den Hinweisen anwendungstechnischen auch Details wie die Ausführung Dissolverscheibe, ihre Umfanggeschwindigkeit, die Massetemperatur sowie die optionale Verwendung von Ultraschall behandelt werden (siehe dazu beispielsweise: Technical Bulletin Aerosil® No. 54, Degussa AG, Frankfurt, Deutschland, "Aerosil® for Unsaturated Polyester Resins and Vinyl Ester Resins"). Überraschend auch deshalb, da ganz offenkundig der Halbmondrührer einer Laborapparatur zur Herstellung von Polyesterharzen im kg-Maßstab mit einer Drehzahl von lediglich ca. 60 – 100 min <sup>-1</sup> in Versuchen einer zugesetzten Aerosilmenge von 1% zu einer ungleich besseren Verteilung im finalen Pulverlack verhilft, als sie durch Zugabe einer äqivalenten Menge in der nicht erfindungsgemäßen, sondern dem Stand der Technik entsprechenden Weise, nämlich direkt in den Rohansatz des Pulverlackes, erreicht werden kann. Diese Tatsachen sind auch aus den nachfolgenden Beispielen erkennbar.

Überraschend ist weiterhin, dass ein aus dem erfindungsgemäßen Harz hergestellter Pulverlack nicht nur hinsichtlich seines Aussehens Vorteile gegenüber einem konventionell erzeugten zeigt, sondern diesen darüber hinaus auch in technischer Hinsicht noch übertrifft. Der so genannte "Wasserfleckentest" (er ist Bestandteil der Qualitätsvorgaben der "Gütegemeinschaft für Stückbeschichtung", e.V.), bei welchem pulverbeschichtete Prüfbleche mit wässrig befeuchtetem Filtrierpapier unter Verschluss 4 Stunden lang bei 60°C gehalten werden, um anschließend das Ausmaß einer unerwünschten resultierenden Aufhellung zu untersuchen, zeigt beispielsweise klare Vorteile für jenen Pulverlack, der aus dem erfindungsgemäßen Harz hergestellt wurde. Daneben sind Qualitätsmerkmale wie Flexibilität der Lackschichten (geprüft im reverse impact test) oder auch ihre Beständigkeit gegen Schnellbewitterung (durchgeführt mit den

WO 2004/065499

PCT/AT2004/000011

5

UVB-313 Fluoreszenzlampen im Accelerated Weathering Tester der Fa. Q-Panel Comp.) den auf nicht erfindungsgemäße Weise hergestellten Pulverlacken zumindest ebenbürtig.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn gemäß der Erfindung das Kunststoffbindemittel mit pyrogener Kieselsäure versetzt ist. Erfindungsgemäß können die pyrogenen Oxide oberflächenbehandelt sein. Bevorzugter Weise ist es gemäß eines weiteren Merkmales der Erfindung, dass die Primärteilchengrößen des (der) pyrogenen Zusatzstoffe(s) zwischen 7 und 40 nm betragen.

Ferner besteht die Erfindung darin, dass der (die) pyrogene(n) Zusatzstoff(e) in einer Menge von 0,05 bis 10 %, vorzugsweise 0,25 bis 2,5, insbesondere 1 %, bezogen auf das Gewicht des Kunststoffbindemittels enthalten ist (sind). Die vorteilhafter Weise einzusetzende Menge an pyrogenen Oxiden hängt u.a. von der Art, der Teilchengröße sowie der chemischen Oberflächenbeschaffenheit der pyrogenen Zusatzstoffe ab.

15

Die Erfindung betrifft auch einen Pulverlack bestehend aus einem Kunststoffbindemittel, Additiven und gegebenenfalls Pigmenten und Füllstoffen, der dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoffbindemittel mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist. Die Erfindung umfasst auch einen Überzug oder eine Beschichtung bestehend aus einem solchen Pulverlack.

Das Wesen der Erfindung wird – ohne die Erfindung damit einzuschränken – an Hand der nachstehenden Beispiele veranschaulicht.

25

Vergleichbeispiel – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz (Ḥarz 1) nicht erfindungsgemäß:

In einem 2-l-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer mit halbmondförmigem Rührblatt, Temperaturfühler, partieller Rückflußkolonne, Destillationsbrücke und Inertgaseinleitung (Stickstoff) werden 552,05 g 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 und 3,10 g Ethylenglykol vorgelegt und unter Zusatz von 20 g Wasser und Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Unter Rühren werden dann 702,77 g

Terephthalsäure sowie 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Snhaltigen Katalysators zugesetzt und die Massetemperatur schrittweise auf 240°C erhöht. Die Reaktion wird bei dieser Temperatur fortgesetzt, bis kein Destillat mehr entsteht und die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes < 10 mg KOH / g Polyesterharz ist.

Anschließend werden 207,68 g Isophthalsäure und 29,23 g Adipinsäure zugesetzt und die Veresterung bis zum Erreichen der gewünschten Säurezahl (etwa 33) fortgesetzt, wobei die Reaktion zuletzt durch die Anwendung von Vakuum, etwa 100 mbar, unterstützt wurde. Das fertige Harz 1 wies letztlich folgende Kennzahlen auf: SZ 33,4, OHZ 3,4.

Beispiel – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz (Harz 2) erfindungsgemäß:

Zum Ansatz der obigen ersten Reaktionsstufe, bestehend aus 2,2-Dimethylpropandiol 1,3,

Ethylenglykol, Terephthalsäure und Sn-haltigem Katalysator, werden 13,19 g Aerosil®

200 hinzugefügt und das Ganze in analoger Weise wie zuvor zu einem hydroxyfunktionellen Polyesterharz umgesetzt.

Anschließend werden in analoger Weise wie oben Isophthalsäure und Adipinsäure zugesetzt und wie zuvor die Veresterung bis zum Erreichen der gewünschten Säurezahl (etwa 33) fortgesetzt. Das fertige Harz 2 wies letztlich folgende Kennzahlen auf: SZ 33,0, OHZ 3,7.

Unter Verwendung dieser zuvor auf eine Korngröße von < 2 mm zerkleinerten Polyesterharze wurden nach folgender Prüfrezeptur grüne Pulverlacke hergestellt:

ROHSTOFFE	PULVERLACK A	PULVERLACK B	PULVERLACK
	Nicht	Nicht	C
	erfindungsgemäß	erfindungsgemäß	erfindungsgemäß
Harz 1	380	380	
Harz 2	••	<b>-</b> -	383,8
Primid XL 552	20	20	20

7

Byk 365	5	5	5
Benzoin	1	1	1
Heucodur Yellow G 9239	7,76	7,76	7,76
Bayferrox 130 B	1,23	1,23	1,23
Heliogen Green L 8731	8,44	8,44	8,44
Titan 2310	1,1	1,1	1,1
Portaryte B 10	74,5	74,5	74,5
Aerosil 200		3,8	

Herstellung der Pulverlacke:

Die Rohstoffe der einzelnen Formulierungen wurden innig vorgemischt und anschließend über einen Extruder der Type Prism TSC 16 PC, Schneckenlänge = 24-facher Schneckendurchmesser, extrudiert (Temperierung der Heizzonen in Richtung des Materialflusses: 110, 120 und 130°C, Drehzahl 400 min <sup>-1</sup>). Die gekühlten Extrudate wurden gebrochen, auf einer Sichtermühle gemahlen und mit einer Kornobergrenze von 100 μm abgesiebt. Anschließend wurden die Pulverlacke mit einer Schichtdicke von ca. 80 μm (fertiger Lackfilm) auf chromatierte Aluminiumbleche von 0,7 mm Dicke appliziert und 10 Minuten bei 200°C im Umluftofen eingebrannt.

### Bewertung der Pulverbeschichtungen, visuell:

Pulverlack A (nicht erfindungsgemäß)	zahlreiche Krater, sehr guter Glanz, Verlauf
	7 nach PCI-Standard
Pulverlack B (nicht erfindungsgemäß)	kaum Krater, leichte Kräuselung (reduzierter
	Glanz), Verlauf 6 nach PCI-Standard
Pulverlack C (erfindungsgemäß)	keine Krater, sehr guter Glanz, Verlauf 8
·	nach PCI-Standard

Bewertung der Pulverbeschichtungen, technisch ("Wasserfleckentest"):

Pulverlack A (nicht erfindungsgemäß)	Wahrnehmbare Aufhellung
Pulverlack B (nicht erfindungsgemäß)	Wahrnehmbare Aufhellung, gegenüber
•	Pulverlack A geringfügig vermindert
Pulverlack C (erfindungsgemäß)	Aufhellung nahezu nicht wahrnehmbar

5 Der Pulverlack C aus Harz 2 (erfindungsgemäß) zeigt sich den Pulverlacken A und B aus Harz 1 klar überlegen, was den technischen Wert der Erfindung unter Beweis stellt.

WO 2004/065499

PCT/AT2004/000011

9

#### Patentansprüche:

5

- 1. Kunststoffbindemittel zur Herstellung von Pulverlacken, dadurch gekennzeichnet, dass es mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist.
- 10 2. Kunststoffbindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mit pyrogener Kieselsäure versetzt ist.
  - 3. Kunststoffbindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die pyrogenen Oxide oberflächenbehandelt sind.

15

30

- Kunststoffbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärteilchengrößen des (der) pyrogenen Zusatzstoffe(s) zwischen 7 und 40 nm betragen.
- 5. Kunststoffbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der (die) pyrogene(n) Zusatzstoff(e) in einer Menge von 0,05 bis 10 % bezogen auf das Gewicht des Kunststoffbindemittels enthalten ist (sind).
- Kunststoffbindemittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der (die)
   pyrogene(n) Zusatzstoff(e) in einer Menge von 0,25 bis 2,5 %, vorzugsweise 1 %,
   bezogen auf das Gewicht des Kunststoffbindemittels enthalten ist (sind).
  - 7. Pulverlack bestehend aus einem Kunststoffbindemittel, Additiven und gegebenenfalls Pigmenten und Füllstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kunststoffbindemittel mit pyrogenen Oxiden des Siliziums, Aluminiums oder Titans oder Mischungen hiervon mit Primärteilchengrößen zwischen 5 und 65 nm versetzt ist.
  - 8. Überzug oder Beschichtung bestehend aus einem Pulverlack nach Anspruch 7.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interional Application No PCT/AT2004/000011

	•	10177	12004/000011
a. classii IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C09D5/03 C08K3/22 C08K3/	36 C08K9/06	
	black of Palaci Observation (IDO) and a both policinal deposition (IDO)	olification and IDC	
	o International Patent Classification (IPC) or to both national class SEARCHED	ilication and IPC	
	cumentation searched (classification system followed by classific	cation symbols)	
[PC 7	CO9D CO8K CO8G CO8F		
ocumentat	tion searched other than minimum documentation to the extent th	at such documents are included in the	fields searched
-batronic d	ata base consulted during the international search (name of data	base and where practical search ter	ms used)
	ternal, WPI Data	,	•••
LIO III	beinar, mil basa		
			•
. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 00 377 A (CHEIL SYNTHET)	(CS INC)	1,4,5
	7 September 1995 (1995-09-07) abstract		
	page 2, lines 38-42,67,68; exam	mple 1	
.,			1-8
X	WO 81/01857 A (POLYMER CORP) 9 July 1981 (1981-07-09)		1-6
	page 2, last paragraph; claims	; example IV	
Χ	US 5 049 596 A (FUJIMOTO YOSHI	HTSA FT AL)	1-8
٨	17 September 1991 (1991-09-17)		
	column 3, line 47 - column 4,	line 2	
X,P	EP 1 359 173 A (DAINIPPON INK	& CHEMICALS)	1,2,7,8
.,,,	5 November 2003 (2003-11-05)		
	abstract page 3, lines 3-11		
	page 3, Thes 3-11 paragraph '0017!		
Furl	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members a	are listed in annex.
° Special c	ategories of cited documents:	"T" later document published after	r the international filing date
	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance		nflict with the application but aple or theory underlying the
	document but published on or after the international	"X" document of particular releva	nce; the claimed invention or cannot be considered to
"L" docum	ent which may throw doubts on priority daim(s) or h is cried to establish the publication date of another	involve an inventive step wh	en the document is taken alone
cltatio	on or other special reason (as specified)	"Y" document of particular releva cannot be considered to invo	olve an inventive step when the one or more other such docu-
other	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	ments, such combination be in the art.	ling obvious to a person skilled
	nent published prior to the International filling date but than the priority date claimed	"&" document member of the sar	
Date of the	e actual completion of the international search	Date of mailing of the interna	tional search report
	13 May 2004	25/05/2004	
Name and	malling address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL. – 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Girard, Y	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/AT2004/000011

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19500377	A	07-09-1995	DE JP US	19500377 8027286 5475046	Α	07-09-1995 30-01-1996 12-12-1995
WO 8101857	Α	09-07-1981	EP WO	0042852 8101857		06-01-1982 09-07-1981
US 5049596	A	17-09-1991	JP JP JP CA KR	2113700 7100766 64001771 1325299 9608475	B A C	06-12-1996 01-11-1995 06-01-1989 14-12-1993 26-06-1996
EP 1359173	A	05-11-2003	EP JP	1359173 2003327898		05-11-2003 19-11-2003

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



a. KLASSIF IPK 7	CO9D5/03 CO8K3/22 CO8K3/36	C08K9/06	
	West of the second seco	Wilmiton und des 10W	
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassi CHIERTE GEBIETE	ilikation und der IFN	
Recherchiert	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole	3)	
IPK 7	C09D C08K C08G C08F		
	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow		
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete S	luchbegriffe)
EPO-Int	ternal, WPI Data		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
х	DE 195 00 377 A (CHEIL SYNTHETICS 7. September 1995 (1995-09-07) Zusammenfassung Seite 2, Zeilen 38-42,67,68; Beisp		1,4,5
x	WO 81/01857 A (POLYMER CORP) 9. Juli 1981 (1981-07-09) Seite 2, letzter Absatz; Ansprüch Beispiel IV	e;	1-8
X	US 5 049 596 A (FUJIMOTO YOSHIHIS, 17. September 1991 (1991-09-17) Spalte 3, Zeile 47 - Spalte 4, Ze		1-8
Х,Р	EP 1 359 173 A (DAINIPPON INK & C 5. November 2003 (2003-11-05) Zusammenfassung Seite 3, Zeilen 3-11 Absatz '0017!	HEMICALS)	1,2,7,8
	i tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamille	
Besonder  A' Veröffe aber i  E' ätteres Anme  "L' Veröffe	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : antlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eidedatum veröffentlicht worden ist antlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	<ul> <li>Spätere Veröffentlichung, die nach den oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondem nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist</li> <li>Veröffentlichung von besonderer Bedekann allein aufgrund dieser Veröffentli</li> </ul>	t worden ist und mit der ir zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf
schei ander soll o ausgr	nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren Im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt)	erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung keit beruhend betrachtet Leiner oder mehreren anderen
elne i	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	dese Verbindung für einen Fachmanr  & Veröffentlichung, die Mitglied derselbei	naneliegena ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	echerchenberichts
1	13. Mai 2004	25/05/2004	
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevolimächtigter Bedlensteter	
	NL. – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Girard, Y	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichtungen, die zur seiben Patentfarnitie gehören

Interionales Aktenzeichen PCT/AT2004/000011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglled(er) der Patentfamille		Datum der Veröffentlichung		
DE 1	9500377	A	07-09-1995	DE JP US	19500377 A 8027286 A 5475046 A	4	07-09-1995 30-01-1996 12-12-1995
8 OW	101857	A	09-07-1981	EP WO	0042852 A 8101857 A		06-01-1982 09-07-1981
US 5	049596	A	17-09-1991	JP JP JP CA KR	2113700 C 7100766 B 64001771 A 1325299 C 9608475 B	3	06-12-1996 01-11-1995 06-01-1989 14-12-1993 26-06-1996
EP 1	359173	Α	05-11-2003	EP JP	1359173 A 2003327898 A		05-11-2003 19-11-2003